

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫМИ ГАЗОВЫМИ СЕНСОРАМИ

В.Ф.Марков, Л.Н.Маскаева, Е.И.Степановских
Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ)
620002, Екатеринбург, Мира, 19

Поступила в редакцию 27 сентября 2000 г.

Методом химического осаждения из водного раствора синтезированы сенсорные элементы на основе PbS для селективного определения оксидов азота ($\text{NO} + \text{NO}_2$) в газовой фазе. Исследованы их газочувствительные свойства и релаксационные характеристики. На их основе разработан и испытан автоматический газоанализатор оксидов азота.

Марков Вячеслав Филиппович – профессор кафедры физической и коллоидной химии Уральского государственного технического университета, доктор химических наук.

Область научных интересов: полупроводниковое материаловедение, создание новых сенсорных материалов для оптоэлектронной и аналитической техники.

Автор более 150 работ, в том числе 15 изобретений.

Маскаева Лариса Николаевна – докторант кафедры физической и коллоидной химии

Уральского государственного технического университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: технология полупроводниковых материалов на основе халькогенидов.

Автор 140 работ, в том числе 15 изобретений.

Степановских Елена Ивановна – доцент кафедры физической и коллоидной химии Уральского государственного технического университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: химическая металлизация диэлектрических материалов.

Все возрастающее загрязнение атмосферы продуктами сгорания различных топлив требует наличия парка простых в обращении и относительно дешевых газоаналитических приборов. Одним из перспективнейших направлений в решении проблемы экологического контроля воздушной среды является создание новых типов сенсорных элементов на основе материалов полупроводниковой природы.

Принцип действия полупроводниковых химических сенсоров базируется на эффекте трансформации величины адсорбции анализируемого газа непосредственно в электрический сигнал.

Использование современных интегральных технологий открывает перспективы создания на их основе «интеллектуальных датчиков», осуществляющих комплексную обработку информации, поступающей на вход такого микроминиатюрного преобразователя.

Анализ зарубежных и отечественных публикаций позволяет сделать вывод о том, что хотя полупроводниковые сенсоры и не получили пока широкого распространения, но уже зарекомендовали себя как чувствительные, долговечные, надежные в работе и простые в обращении анализаторы, незаменимые для длительного мони-

торинга загрязнений воздуха.

Основными материалами химических сенсоров для определения оксидов азота до настоящего времени являются простые и сложные оксиды ряда элементов [1], в первую очередь - диоксид олова. Главными недостатками разработанных на его основе датчиков NO_x являются: слабая воспроизводимость результатов, низкая избирательность, а также довольно высокие рабочие температуры чувствительного слоя (473–1173 К) [2,3].

Значительно меньше исследованы сенсорные свойства других полупроводниковых структур, в частности, халькогенидов металлов. Между тем халькогениды ряда тяжелых металлов являются перспективными материалами для газового анализа [4,5], образуя группу родственных и производственно совместимых полупроводников, адаптированных к тонкопленочным технологиям. Наиболее универсален и прост в использовании метод получения их в тонкопленочном виде путем химического осаждения из водных растворов.

В настоящей работе в качестве чувствительного элемента газоанализатора использована тонкая пленка сульфида свинца, легированная йодом. Пленка осаждалась из аммиачного водного раствора, содержащего соль свинца, тиомочевину, лимонно-кислый натрий и иодид аммония [6]. Пленка имела поликристаллическую структуру с развитой поверхностью. По данным микроэлектронных исследований, средний размер микрокристаллов, имеющих зернисто-шарообразную форму, составлял 0,15 – 0,20 мкм при толщине слоя 0,5 мкм. По данным Оже-электронной спектроскопии, проведенной при послойном ионном травлении образцов, пленки имели сложный элементный состав, содержащий, наряду с основными элементами - свинцом и серой, также кислород, азот, углерод, иод. При этом содержание иода по толщине пленки составляло около 2,0 – 2,5 ат. %, возрастая до 8 – 11 % в поверхностном слое.

В настоящей работе в качестве основного параметра, характеризующего степень чувствительности сенсора к содержанию определяемого газа, было выбрано омическое сопротивление, как наиболее легко регистрируемое и в достаточной мере информативное. Учитывая малую толщину пленки, можно уверенно предположить, что вклад поверхностных процессов является определяющим в формировании омического сопротивления слоя.

В основу механизма взаимодействия газа с пленкой взяты представления об образовании поверхностных адсорбционных комплексов: ато-

мы структуры полупроводникового слоя – атомы или молекулы газа на поверхности пленки. В процессе проведения работы была установлена четкая и однозначная корреляция между изменением проводимости сенсорного элемента на основе PbS (омического сопротивления: R_0 – начальное значение, R_x – текущее значение) и содержанием в газовой фазе оксидов азота (NO , NO_2). Механизм взаимодействия с поверхностью пленки оксидов азота носит донорный характер, то есть их адсорбция повышает поверхностную проводимость слоя. Несмотря на электроотрицательность обоих газов, адсорбционная способность значительно выше у диоксида азота по сравнению с химически более устойчивой молекулой NO , отличающейся меньшей реакционной способностью. На рис. 1 приведены зависимости относительного омического сопротивления чувствительного элемента на основе PbS от времени его контакта с диоксидом и оксидом азота при их различной концентрации в газовой фазе.

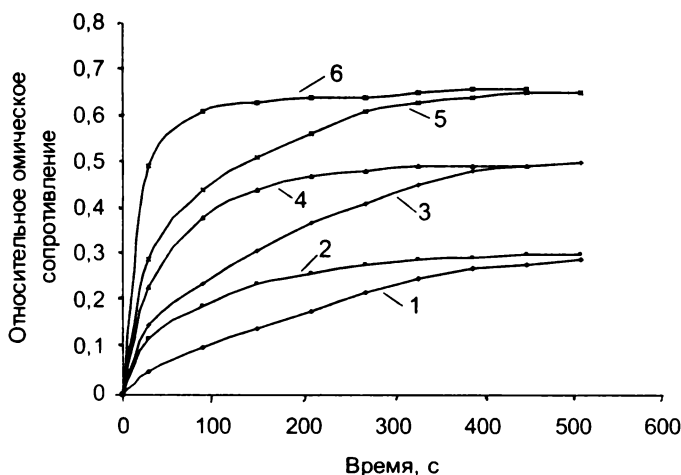


Рис.1. Изменение относительного омического сопротивления чувствительного элемента от времени контакта с оксидом (1; 3; 5) и диоксидом (2; 4; 6) азота. Концентрация газа, мг/м³: 24 (1; 2); 80 (3; 4); 600 (5; 6)

Из рис. 1 видно, что динамические характеристики сенсорного элемента по отношению к исследуемым газам существенно различаются. Характер взаимодействия с пленкой NO_2 более выражен. Это, возможно, связано с тем, что сорбция оксида азота идет через промежуточную стадию предварительного окисления NO до NO_2 на поверхности пленки за счет химически активной формы адсорбированного кислорода [7].

На рис.2 приведены концентрационные зависимости изменения омического сопротивления сенсорного элемента в диапазоне содержания NO и NO_2 в газовой фазе до 1000 мг/м³. Установлен-

ная пороговая чувствительность сенсора к диоксиду азота составляет не более $0,1 \text{ мг/м}^3$. Для оксида азота она в 8-10 раз больше.

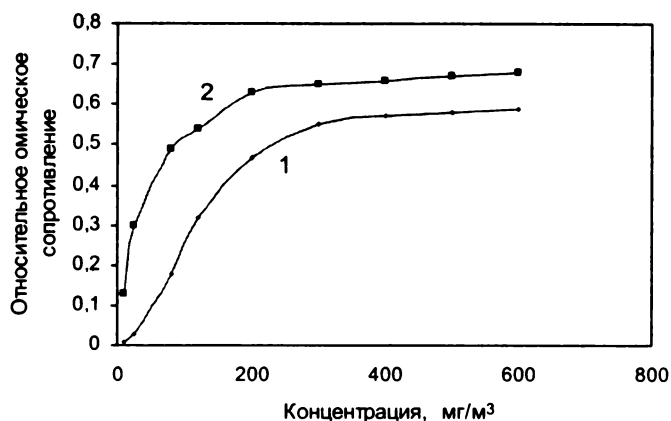


Рис. 2. Изменение относительного омического сопротивления чувствительного элемента от концентрации оксида (1) и диоксида (2) азота. Время контакта элемента с газом – 3 мин

Различная относительная чувствительность сенсора на основе PbS к NO и NO₂ открывает перспективу разработки селективного к NO₂ чувствительного элемента. Предварительные исследования показали, что легирование полупроводниковой пленки компонентами, создающими восстановительную среду, в частности содержащими Fe(II), может резко снизить или даже полностью подавить ее чувствительность к NO. Это предположительно связано с тем, что включение в состав чувствительного элемента легирующих добавок, способных окисляться кислородом, резко

снижает на поверхности пленки концентрацию его активной формы.

Характеризуя природу адсорбционного взаимодействия NO и NO₂ к сенсорному элементу на основе PbS, можно говорить о преобладании в данном случае процесса физической адсорбции. Об этом говорит выраженная температурная зависимость чувствительности сенсора к исследуемым газам. Так, например, увеличение температуры с 20 до 75°С уменьшает относительное изменение омического сопротивления в 7 раз.

Условия формирования полупроводниковой пленки PbS с учетом ее легирования, как было установлено, обеспечивают селективный характер определения оксидов азота (NO, NO₂) в присутствии других потенциально сопутствующих газов: O₂, CO, CO₂, SO₂.

В таблице приведены результаты лабораторных исследований по выявлению ошибки определения диоксида азота сенсорным элементом на основе PbS в зависимости от концентрации указанных газов в анализируемой пробе. Как видно из таблицы, сенсор обладает высокой избирательностью к NO₂. Так, например, при повышении содержания сопутствующих газов над концентрацией NO₂ в смеси в десятки и даже сотни раз ошибка в определении относительного изменения омического сопротивления сенсора не превышает $\pm 4\%$ по сравнению с контрольными анализами. Значения, не превышающие этой величины, были получены в аналогичных условиях при определении NO.

Относительная погрешность определения диоксида азота (%) при различном содержании сопутствующих газов (P=0,95). Концентрация NO₂ в пробе – 0,2 г/м^3

Газ	O ₂		CO		CO ₂		SO ₂	
Концентрация, г/м^3	70	700	0,1	6,0	3,0	120	0,4	2,0
Относительная погрешность определения, %	$\pm 0,1$	$\pm 1,0$	$\pm 0,2$	$\pm 4,0$	$\pm 0,1$	$\pm 0,6$	$\pm 0,2$	$\pm 2,8$

Важной характеристикой для практического использования разработанного сенсорного материала является способность к релаксации и полнота его регенерации, выражающаяся в уровне восстановления исходного значения омического сопротивления после предыдущего измерения. Было установлено, что время релаксации чувствительного элемента после контакта с оксидами азота в воздушной среде при комнатной температуре составляет от 40 до 80 минут. Значительное снижение этого времени может быть обеспечено за счет кратковременного нагрева чувстви-

тельного элемента до 80 – 100°С. Так, например, нагрев до этих температур в течение 0,5-3,0 минут позволяет практически полностью восстановить исходное значение омического сопротивления. На рис.3 показано изменение относительной величины омического сопротивления сенсорного элемента в процессе определения диоксида азота на протяжении нескольких циклов «измерение-релаксация». Релаксация чувствительного элемента обеспечивалась путем его нагрева до 80°С в течение 0,5 мин и последующем «отдыхе» в течение 4,5 мин.

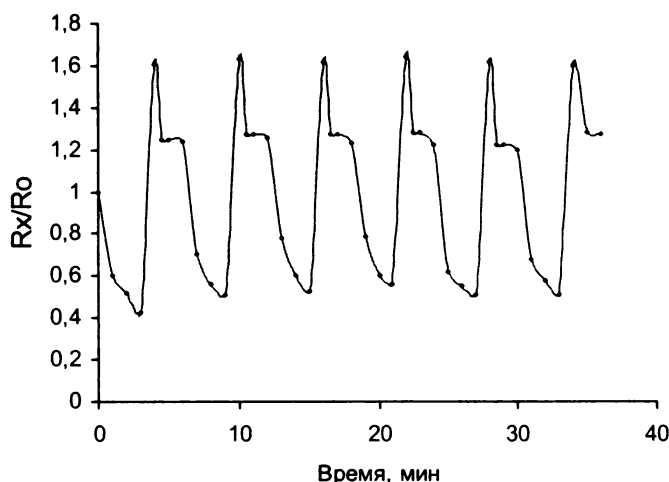


Рис.3. Изменение относительной величины омического сопротивления чувствительного элемента в процессе чередования циклов «измерение-релаксация». Регенерация осуществлялась нагревом чувствительного элемента до 80°C в течение 30 с. Концентрация NO_2 — 200 мг/м³

В ходе проведенных испытаний использование такого режима релаксации позволяет практически сохранять основные характеристики

сенсора на протяжении 200-300 циклов. При этом возрастание исходного уровня омического сопротивления детектора не превышает 25-30 %.

Изложенные выше результаты были использованы для разработки экспериментального образца автоматического газоанализатора оксидов азота в дымовых газах энергетических котлов тепловых электростанций. Разработанный прибор представляет собой относительно малогабаритный анализатор для концентрационного диапазона 0-600 мг/м³, массой около 1 кг с системой автоматического отбора проб, продувки измерительной ячейки, системой регенерации чувствительного элемента, автоматической подстройки «нуля» и цифровой индикации. Относительная ошибка определения NO_x составляет $\pm 10\%$. Алгоритм работы газоанализатора может быть изменен в зависимости от конкретных условий эксплуатации. Натурные испытания, которые были проведены на Сургутской ГРЭС-2 и Новосвердловской ТЭЦ, показали перспективность разработанного прибора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арутюнян В.М. Микроэлектронные технологии — магистральный путь для создания твердотельных сенсоров // Микроэлектроника. 1991. Т.20, № 4. С.331-355.
2. Газочувствительные датчики на основе металлооксидных полупроводников // А.И.Бутурлин, Т.А.Габузян, Н.А.Голованов и др. / Зарубежн. электрон. техника. 1983. № 10. С.3-39.
3. Бутурлин А.И., Габузян Т.А., Крутоверцев С.А. Датчики для контроля содержания примесей в атмосфере // Зарубежн. электрон. техника. 1983. №2. С.95-112.
4. Вашпанов Ю.Ф., Сердюк В.В., Смытына В.А. // ЖФХ. 1982. Т.56, № 2. С.198-200.
5. Голованов В.В., Гудис А.И., Смытына В.А. Полупроводниковый чувствительный элемент газоанализатора на основе сульфида кадмия // ЖАХ. 1991. Т.46, №.12. С.2374-2379.
6. Патент № 2143677 РФ/ Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Уймин С.Н. и др. Приоритет 11.11.97 г.
7. Моррисон С. Химическая физика поверхности твердого тела. М.: Мир, 1980. 311 с.

* * * * *